#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



## TO THE STATE OF THE STATE AND THE STATE OF THE

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 30. September 2004 (30.09.2004)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer $WO\ 2004/083321\ A1$

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 5/04, C04B 26/28, 40/00, 41/50, 41/85, B22C 3/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002856
- (22) Internationales Anmeldedatum:

18. März 2004 (18.03.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 103 12 203.6 19. Mär

19. März 2003 (19.03.2003) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ASHLAND SÜDCHEMIE-KERNFEST GMBH [DE/DE]; Reisholzstrasse 16-18, 40721 Hilden (DE). GEORG FISCHER GMBH [DE/DE]; Georg-Fischer-Strasse 2, 04249 Leipzig (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STÖTZEL, Reinhard [DE/DE]; Nonnenfettweide 20, 46325 Borken (DE). PITAMITZ, Herbert [DE/DE]; Am Eckbusch 41/118, 42113 Wuppertal (DE). BERGER, Lothar [DE/DE]; Kastanienallee 46, 04178 Leipzig (DE). HEINRICH, Matthias [DE/DE]; Watestrasse 12, 04279 Leipzig (DE).
- (74) Anwalt: VOSSIUS & PARTNER; Siebertstrasse 4, 81765 München (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: RHEOLOGIC ADDITIVE

(54) Bezeichnung: RHEOLOGISCHES ADDITTV

- (57) Abstract: The invention relates to a rheologic additive containing illite clay, smectic clay and an attapulgite. The inventive additive is appropriate for controlling application characteristics of a product for coating porous bodies.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein rheologisches Additiv umfassend einen illithaltigen Ton, ein Smektit und Attapulgit, welches zur Steuerung des Auftragsverhaltens einer Beschichtungsmasse für poröse Körper geeignet ist.



WO 2004/083321 PCT/EP2004/002856

### Rheologisches Additiv

Die vorliegende Erfindung betrifft ein rheologisches Additiv, welches zur Steuerung des Auftragsverhaltens einer Beschichtungsmasse für poröse Körper geeignet ist.

Das Beschichten poröser Stoffe ist eine Technik, die vor allem in der Bearbeitung von Kernen oder Formen für den Gießereieinsatz von Bedeutung ist. Zudem hat diese Technik Bedeutung in der Keramikindustrie, insbesondere beim Auftragen von Glasuren und Engoben auf keramische Rohscherben. Weiterhin findet diese Technik Anwendung bei Kartonagen oder Papier.

Die auf die porösen Körper aufgebrachten Beschichtungsmassen können Aufgaben unterschiedlicher Art erfüllen. So haben beispielsweise Form- und Kernüberzüge in der Gießereitechnik den Zweck, die Form- oder Kernteiloberfläche zu beeinflussen, das Gussstückaussehen zu verbessern, das Gussstück metallurgisch zu beeinflussen und/oder Gussfehler zu vermeiden. In der Keramikindustrie haben Glasuren die

WO 2004/083321 PCT/EP2004/002856

Aufgabe, den keramischen Produkten eine vorteilhafte Dichte, Härte, Glätte und Festigkeit sowie Farbe zu verleihen. Ferner spielen bei tonkeramischen Werkstoffen Überzuge aus farbigen Tonschlämmen, sog. Engoben, zur Oberflächenfarbgebung eine

Rolle.

2

In der Regel werden im Gießereiwesen Form- und Kernteile mittels sogenannter Schlichten, welche in flüssiger Form mit geeigneter Viskosität unter Zuhilfenahme einer Trägerflüssigkeit aufgetragen werden, mit einem Feuerfeststoff beschichtet. Der Schlichteüberzug soll den Wärmeaustausch zwischen Schmelze und Gießform verlangsamen, insbesondere wenn der Form- oder Kernwerkstoff eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt und daher einen gewissen Abschreckeffekt ausübt. Zudem kann der Schlichteüberzug die Oberflächenrauheit der Formen und Kerne mindern und damit zur Erzielung glatter Gussflächen beitragen. Zudem gehört die Verhinderung von Penetration des flüssigen Metalls in die porösen Form- und Kernteiloberflächen zu den Aufgaben des Schlichteüberzugs. Des Weiteren kann die Schlichte das Ankleben des Metalls an der Form- oder Kernwand vermeiden und somit eine sichere Trennung des Gussstücks von der Formwand beim Ausleeren der Form gewährleisten. Außerdem können Schlichten die Aufgabe haben, die Abriebbeständigkeit des Form- oder Kernstoffes zu verbessern und Auswaschungen oder Erosionsangriffe durch die Gießströmung zu vermeiden. Je nach gestellter Aufgabe kann daher zwischen wärmeisolierenden, glättenden und härtenden Schlichten sowie Formtrennmitteln unterschieden werden. Vielfach sind aber diese Aufgabenbereiche auch miteinander kombiniert.

In der Keramikindustrie kommt dem Beschichten von keramischen Rohscherben eine besondere Bedeutung zu. So erhalten beim Glasieren die Rohscherben einen glasartigen Überzug, welcher die keramischen Produkte in dünner Schicht bedeckt und ihnen vorteilhafte Materialeigenschaften verleiht. Neben den eigentlichen Glasbildnern (auch Netzwerkbildner genannt) als Hauptbestandteil enthalten die Beschichtungsmassen, die zum Glasieren eingesetzt werden, in der Regel noch sog. Netzwerkwandler, welche der Glasur verbesserte Schmelzeigenschaften verleihen. Durch die abdichtende Wirkung von Glasuren werden porige bzw. poröse Werkstücke

vor dem Eindringen von Gasen und Flüssigkeiten aller Art geschützt. Zudem kann die Glasurauflage die mechanische Festigkeit der Werkstücke wesentlich verbessern und dadurch die Gebrauchstüchtigkeit erhöhen. Aufgrund der glatten Oberflächen der glasierten Werkstücke können diese ferner erhöhten hygienischen Ansprüchen, z.B. auf dem Lebensmittelsektor, genügen. Um eine maximale Beständigkeit der glasierten Artikel gegenüber Säuren, Laugen, Alkohol, Waschmittel, Benzin usw. zu gewährleisten, dürfen keine fehlerhaften Stellen (Risse, Nadelstiche) in der Glasuroberfläche vorhanden sein.

Allgemein wird beim Beschichten von porösen Stoffen das Auftragsverhalten der Beschichtungsmasse nicht nur durch die Rheologie der Beschichtungsmasse, sondern auch durch das Saugverhalten des porösen Körpers sowie durch das Rückhaltevermögen der Trägerflüssigkeit durch den Überzugsstoff beeinflusst. Hinsichtlich des Saugverhaltens poröser Körper ist zu bemerken, dass Sorten mit hydraulischen Bindemitteln wie Ton, Zement und Wasserglas die Trägerflüssigkeit in der Regel besonders stark aufsaugen.

Bei Beschichtungsmassen auf Basis eines wässrigen Bindemittelsystems ist der Einsatz von Stellmitteln, wie beispielsweise natürliche Schleime Zellulosederivate, bekannt. Diese bewirken zwar ein hohes Wasserrückhaltevermögen des Überzugstoffes, allerdings wird die Rheologie des Systems dahingehend negativ beeinflusst, dass die Beschichtungsmassen unvorteilhafte, geringere strukturviskose Eigenschaften aufweisen und zähflüssiger ablaufen. Dieses kann zu unerwünschten Anwendungsmerkmalen wie Tropfen- und Gardinenbildung sowie ungleichmäßigen Schichtstärken führen. Dabei ist insbesondere beim Tauchen Aufbringungsmethode die Optimierung des Ablaufverhaltens der Beschichtungsmasse zur Erzielung von Konturenausbildung, gleichmäßiger Schichtdicke und geringer Tropfenbildung besonders wichtig.

Grundsätzlich muss jede Beschichtungsmasse bei der Verarbeitung im homogenen Zustand gehalten werden. Insbesondere ist ein Absetzen der Feststoffe der Suspension zu vermeiden. In Verbindung mit dem erforderlichen Auftragsverhalten soll der rheologische Charakter sowie der Thixotropierungsgrad der komplexen Suspensionen den erwünschten Anforderungen entsprechen.

Nach dem Stand der Technik war es in der Vergangenheit nicht möglich, alle wichtigen Eigenschaften der Beschichtungsmassen gleichzeitig optimal einzustellen.

So wurden beispielsweise quellfähig aktivierte Schichtsilikate in zahlreichen Gebieten der Technik als Verdickungsmittel für wasserhaltige Systeme eingesetzt. Unter Einsatz von Scherkräften werden dazu die Schichtsilikate in feinverteilter Form im System dispergiert, wobei sich die einzelnen Schichtplättchen weitgehend bis vollständig voneinander lösen und in dem System eine kolloidale Dispersion oder Suspension bilden, die zu einer Gelstruktur führt.

In DE-A-37 040 84 wird vorgeschlagen, die Stabilität einer solchen Gelstruktur sowie die rheologische Wirksamkeit eines Verdickungsmittels zu verbessern, indem zu einem quellfähig aktivierten Schichtsilikat ein langkettiger organischer Polyelektrolyt, wie beispielsweise ein Polysaccharid oder Hetero-Polysaccharid mit einem Gesamt-Molekulargewicht von mindestens 2 Millionen, gegeben wird. Zusätzlich können die Komponenten zur Steigerung der rheologischen Wirksamkeit mit primären oder sekundären Aminen und/oder einem aminofunktionellen Silan zur Umsetzung gebracht werden.

EP-B-0 751 103 offenbart die Verwendung von nicht-kalzinierten Smektit-Tonen und organischen Additiven um die Festigkeit von Tonzusammensetzungen für den Schlickerguss von komplex geformten keramischen Gegenständen zu erhöhen.

US-5,164,433 offenbart ein Verdickungsmittel für wässrige Systeme, welches ein Tonmaterial, Stärke und ein Polymer oder Copolymer einer ungesättigten Carbonsäure, einer modifizierten ungesättigten Carbonsäure und/oder eines Vinylmonomers umfasst.

Allerdings genügen die bekannten Verdickungsmittel nicht immer den speziellen Anforderungen an die Steuerung des Auftragsverhalten von Beschichtungsmassen für poröse Körper, und wichtige Eigenschaften der Beschichtungsmassen werden nicht gleichzeitig optimal eingestellt.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein rheologisches Additiv bereitzustellen, welches zur Steuerung des Auftragsverhaltens einer Beschichtungsmasse für poröse Körper geeignet ist und es ermöglicht, die rheologischen Eigenschaften von Beschichtungsmassen für poröse Körper auf Basis eines wässrigen Bindemittelsystems vorteilhaft einzustellen.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch ein rheologisches Additiv gelöst, welches einen illithaltigen Ton, ein Smektit und Attapulgit umfasst.

Weiterhin betrifft die Erfindung Beschichtungsmassen, die ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv umfassen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv in eine Trägerflüssigkeit eingebracht wird.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zum Beschichten poröser Körper mit einer Beschichtungsmasse, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse;
- b) Aufbringen der Beschichtungsmasse auf einen porösen Körper; und
- c) Trocknen des beschichteten porösen Körpers.

Des Weiteren betrifft die Erfindung beschichtete poröse Körper, auf den eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse aufgebracht worden ist.

Die Erfindung betrifft ebenfalls eine Verwendung einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse zum Beschichten eines porösen Körpers.

Schließlich betrifft die Erfindung eine Verwendung eines erfindungsgemäßen rheologischen Additivs zur Steuerung des Auftragsverhaltens einer Beschichtungsmasse für poröse Körper.

Die Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, dass durch Kombination eines illithaltigen Tones mit einem Smektit und Attapulgit ein rheologisches Additiv bereitgestellt werden kann, welches, eingebracht in eine Beschichtungsmasse, nicht zu einer extremen Verdickung unter Verlust der Strukturviskosität führt. Solche negativen Effekte sind z.B. für Systeme, die nur Smektit enthalten, auf dem Fachgebiet bekannt.

Erfindungsgemäß handelt sich bei dem illithaltigen Ton um ein Tonmaterial, welches ein geringes Quellverhalten aufweist. Ein solches Quellverhalten zeigt sich in der Regel bei Tonmaterialien, die einen Kaolinitgehalt von 80 Gew.-% oder weniger aufweisen. Alle illithaltigen Tone, die einen Illitgehalt von mindestens 5 Gew.-% aufweisen, können im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden. Der bevorzugte Illitgehalt des erfindungsgemäßen illithaltigen Tons liegt zwischen 5 und 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zwischen 5 und 20 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 5 und 10 Gew.-%. Ein solcher illithaltiger Ton ist beispielsweise von der Firma Klärlicher Ton- und Schamottewerke, Mannheim & Co. KG, unter der Handelsbezeichnung "Klärlicher Blauton" erhältlich.

Die Auswahl an geeigneten Smektiten als weitere Komponente eines erfindungsgemäßen Additivs ist nicht begrenzt. Beispiele für geeignete Smektite sind Hectorit, Saponit, Sauconit, Montmorillonit, Beidellit und Nontronit sowie Smektithaltige Tonmaterialien wie Bentonit. Als besonders wirksam zur Lösung der dieser Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe hat sich Bentonit erwiesen. Als Beispiel wird auf ein Smektit der Handelsbezeichnung "Bentone EW" Bezug genommen, das

erfindungsgemäß eingesetzt werden kann. Es ist von der Firma Elementis Specialities. Inc., Hightstown, NJ, USA, erhältlich.

Weiterhin umfasst ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv Attapulgit. Beispielsweise kann als Attapulgit ein Produkt der Firma Solvadis AG, Frankfurt am Main, mit der Handelsbezeichnung "Attagel 40" eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv die Bestandteile illithaltiger Ton: Smektit: Attapulgit in dieser Reihenfolge im Verhältnis von 1 bis 100: 1 bis 100: 1 bis 100, stärker bevorzugt 1 bis 30: 1 bis 20: 1 bis 20:

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv lediglich aus den Bestandteilen illithaltiger Ton, Smektit und Attapulgit. Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv, lediglich bestehend aus den Bestandteilen illithaltiger Ton, Smektit und Attapulgit, in dem die Bestandteile in den oben genannten Verhältnissen zueinander vorliegen.

Die erfindungsgemäßen rheologischen Additive können zur Steuerung des Auftragsverhaltens von Beschichtungsmassen für poröse Körper verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen umfassen bevorzugt 0,1 bis 10 Gew-% des illithaltigen Tons, 0,1 bis 10 Gew-% des Smektits und 0,1 bis 10 Gew-% Attapulgit. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse 0,1 bis 3,0 Gew-% des illithaltigen Tons, 0,1 bis 2,0 Gew-% des Smektits und 0,1 bis 2,0 Gew-% Attapulgit.

Konventionellerweise umfasst eine Beschichtungsmasse eine Trägerflüssigkeit. Die festen Bestandteile der Beschichtungsmasse können mit der Trägerflüssigkeit eine Suspension bilden, wodurch die Feststoffbestandteile verarbeitbar werden und durch ein geeignetes Verfahren, wie z.B. Tauchen, auf den zu beschichtenden Körper aufgetragen werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst eine

erfindungsgemäße Beschichtungsmasse eine Trägerflüssigkeit, wobei die Trägerflüssigkeit als Hauptbestandteil Wasser umfasst. Neben Wasser als Hauptbestandteil kann die Trägerflüssigkeit erfindungsgemäß weiterhin Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Wasser die alleinige Trägerflüssigkeit einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse.

Als zweckbestimmenden Anteil enthalten Beschichtungsmassen konventionell mindestens einen Grundstoff. Der Zweck dieses Grundstoffs liegt hauptsächlich in der Beeinflussung der Oberfläche des zu beschichtenden Körpers. Beispielsweise kann in der Gießereitechnik der Grundstoff die Sandporen eines Kern- oder Formteils verschließen, um das Eindringen des Gießmetalls zu verhindern. In der Keramikindustrie ermöglichen Glas- oder Netzwerkbildner die Bildung von Überzügen in Form von aufgeschmolzenen Gläsern (Glasuren) auf dem keramischen Werkstoff, welche dem Werkstoff u.a. verbesserte mechanische Eigenschaften verleihen. Ferner können farbige Tonschlämme (Engoben) als farbgebende Überzüge auf tonkeramischen Werkstoffen zum Einsatz kommen. Kartonagen und Papier können mit tonhaltigen Suspensionen beschichtet werden, um glatte Oberflächen zu erzielen und die Festigkeit zu steigern.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst eine erfindungsgemaße Beschichtungsmasse einen Feuerfeststoff als Grundstoff. Als Feuerfeststoff kommen alle konventionell einsetzbaren Feuerfeststoffe in Betracht. Beispielsweise können Pyrophyllit, Glimmer, Zirkonsilikat, Andalusit, Schamotte, Eisenoxid, Kyanit, Bauxit, Olivin, Aluminiumoxid, Quarz, Talk, kalzinierte Kaoline und/oder Graphit alleine oder als Mischungen in unbegrenzten Mischungsverhaltnissen verwendet werden. Besonders bevorzugte Feuerfeststoffe sind Pyrophyllit, Glimmer, Zirkonsilikat, Eisenoxid und Graphit.

Für den Einsatz in der Gießereitechnik umfassen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen vorzugsweise weiterhin ein Bindemittel. Die Aufgabe eines

Bindemittels liegt vor allem darin, nach dem Trocknen der auf einen porösen Körper aufgebrachten Beschichtungsmasse ein Abbinden der Inhaltsstoffe Beschichtungsmasse, insbesondere des Grundstoffes, zu gewährleisten. Vorzugsweise hartet das Bindemittel irreversibel aus und ergibt somit eine abriebfeste Beschichtung auf dem porösen Körper. Die Abriebfestigkeit ist für die Beschichtungsmasse von großer Bedeutung, da die Beschichtung bei mangelnder Abriebfestigkeit beschädigt werden kann. Insbesondere sollte das Bindemittel durch Luftseuchtigkeit nicht rückerweichen. Erfindungsgemäß können alle Bindemittel verwendet werden, die konventionell in wässrigen Systemen Anwendung finden. Beispielsweise können Stärke, Dextrin, Peptide, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polystyrol- und/oder Polyvinylacetat-Polyacrylatdispersionen eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das Bindemittel Stärke.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse Glas- bzw. Netzwerkbildner sowie Netzwerkwandler als Grundstoffe. Für die Glasbildner und Netzwerkwandler kommen alle konventionell zur Herstellung von Glasuren auf keramischen Werkstoffen einsetzbaren Stoffe in Betracht. Beispielsweise können erfindungsgemäß Mischungen von SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Glasbildner und Metalloxide als Netzwerkwandler eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind hierfür basische Metalloxide, wie beispielsweise Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, BaO, Li<sub>2</sub>O, MgO, ZnO, PbO, SrO.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, die zur Herstellung von Engoben auf tonkeramischen Werkstoffen verwendet werden kann, umfasst eine erfindungsgemaße Beschichtungsmasse ein farbiges Tonmaterial als Grundstoff. Als farbiges Tonmaterial können alle in der Technik bekannten und üblichen Materialien eingesetzt werden.

Neben den bereits erwähnten Bestandteilen können die Beschichtungsmassen weitere konventionelle Zusätze, wie beispielsweise Suspensionsmittel, Netz- und Dispergiermittel, Stellmittel und/oder Biozide umfassen. Als Suspensionsmittel können beispielsweise Zelluloseether, Alginate, Pflanzenschleime und/oder Pektine, vorzugsweise Pflanzenschleime verwendet werden. Beispiele für geeignete Netz- und

Dispergiermittel sind ionische und nichtionische, vorzugsweise nichtionische Tenside. Als Stellmittel können beispielsweise Kombinationen aus anionischem Polymerverbindungen, insbesondere Polyphosphate oder Polyacrylsäuresalze, und Salzen, insbesondere Salze der Metalle der 1. und 2. Hauptgruppe, verwendet werden. Erfindungsgemäß können Formaldehyd, 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT), 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT) und/oder 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT), vorzugsweise MIT und/oder BIT, als Biozide eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Beschichtungsmassen können durch Einbringen der beschriebenen rheologischen Additive in ein wässriges Bindemittelsystem hergestellt werden. Durch den Zusatz des rheologischen Additivs ist es möglich, das Auftragsverhalten der Beschichtungsmasse zu steuern. Zur Herstellung der Beschichtungsmasse wird zunächst das rheologische Additiv in der Trägerflüssigkeit aufgeschlossen. Dazu wird das rheologische Additiv in fester oder pastöser Form zu der Trägerflüssigkeit gegeben und unter Verwendung ausreichend hoher Scherkräfte unter Rühren aufgeschlossen. Je nach verwendeter Zusammensetzung des rheologischen Additivs kann die Aufschlusszeit für eine optimale Dispergierung der später zugesetzten Feststoffe kritisch sein. Deshalb sind zu kurze Aufschlusszeiten zu vermeiden, wenn eine optimale Steuerung der rheologischen Eigenschaften der Beschichtungsmassen gewährleistet werden soll. Nach Aufschluss des rheologischen Additivs in der Trägerflüssigkeit können die weiteren Bestandteile der Beschichtungsmasse, insbesondere die Grundstoffe, in beliebiger zugegeben werden.

Für den kommerziellen Vertrieb kann eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse, gemäß dem oben genannten Verfahren, als fertig formulierte Beschichtungsmasse bzw. Schlichte ausgeliefert werden. Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse in pastöser Form vertrieben werden. Zur Bereitstellung einer gebrauchsfertigen Beschichtungsmasse muss in diesem Fall die geeignete Menge an Trägerflüssigkeit zugegeben werden, die nötig ist, um die erforderlichen Viskositätsund Dichteeigenschaften der Schlichte einzustellen. Ferner kann die Beschichtungsmasse als pulverförmiges Feststoffgemisch vertrieben werden, zu welchem zur Herstellung einer gebrauchsfertigen Schlichte die erforderliche Menge an

Trägerflüssigkeit zugegeben werden muss. Eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse umfasst im gebrauchsfertigen Zustand neben der Trägerflüssigkeit vorzugsweise einen Feststoffgehalt zwischen 20 und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 40 Gew.-%.

Je nach Aufgabe, die an die Beschichtungsmasse gestellt wird, können die Partikelgrößen der verwendeten Feststoffe von Bedeutung sein. Werden die erfindungsgemaßen Beschichtungsmassen beispielsweise zur Beschichtung von Kernen oder Formen für den Gießereieinsatz verwendet, ermöglichen hinreichend geringe Partikelgrößen eine vorteilhafte Oberflächenglätte des Gussstücks. Die Partikelgrößen der erfindungsgemaß für diesen Zweck eingesetzten Feuerfeststoffe liegen vorzugsweise zwischen 1 und 500 μm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 150 μm. Bei Verwendung der erfindungsgemaßen Beschichtungsmassen zum Glasieren von keramischen Rohscherben liegt die Partikelgröße des eingesetzten Glasurversatzes vorzugsweise bei max. 100 μm.

Je nach gewünschter Schichtdicke des aufzutragenden Überzugstoffes können weitere charakteristische Parameter der Beschichtungsmasse eingestellt werden. So weisen erfindungsgemäße Beschichtungsmassen, die zur Beschichtung von Formen und Kernen in der Gießereitechnik angewendet werden, in einer bevorzugten Ausführungsform eine Viskosität von 12 bis 17s, besonders bevorzugt 14 bis 16s auf (bestimmt nach DIN Auslaufbecher 4mm, Ford-Cup) und haben vorzugsweise eine Dichte von 20 bis 50°Bé, besonders bevorzugt 25 bis 35°Bé (bestimmt nach der Baumé-Auftriebsmethode).

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können zum Beschichten poröser Körper verwendet werden. Die Beschichtungsmassen zeigen überraschender Weise ein vorteilhaftes Auftragsverhalten beim Aufbringen der Beschichtungsmassen auf poröse Körper. Erfindungsgemäß ist es beispielsweise möglich, die Wasserretention des Überzugsstoffs zu erhöhen und gleichzeitig ein schnelles Ablaufverhalten zu gewährleisten. Dadurch kann Tropfen- und Gardinenbildung sowie eine ungleichmäßige Schichtdicke vermieden werden.

Die Beschichtungsmassen eignen sich für alle denkbaren Anwendungen, bei denen eine Beschichtung poröser Körper mit Überzugsstoffen auf Basis einer wässrigen Trägerflüssigkeit erwünscht ist. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen eignen sich besonders gut zum Beschichten von Kernen und Formen für den Gießereieinsatz. Andere Beispiele für bevorzugte poröse Körper, die mit den Beschichtungsmassen beschichtet werden können, umfassen keramische Rohscherben sowie Kartonagen oder Papier. Besonders bevorzugte poröse Körper sind Kerne und Formen für den Gießereieinsatz. Als Beispiele für Kerne und Formen für den Gießereieinsatz können Sandkerne genannt werden. die PUR ColdBox-, Wasserglas MF Resol-, Resol CO<sub>2</sub>-, Furanharz-, Phenolharz- oder Wasserglas/Ester-gebunden sind. Beispiele für keramische Rohscherben sind Hochspannungsisolatoren und Sanitärartikel.

Ein Verfahren zum Beschichten poröser Körper mit einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse umfasst die Schritte:

- a) Bereitstellen der Beschichtungsmasse;
- b) Aufbringen der Beschichtungsmasse auf einen porösen Körper; und
- c) Trocknen des beschichteten porösen Körpers.

Das Aufbringen einer bereitgestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse kann mittels aller in der Technik konventionellen Aufbringungsmethoden erfolgen. Beispiele für mögliche Aufbringungsmethoden sind Tauchen, Fluten, Sprühen und Streichen. Besonders bevorzugt ist das Aufbringen durch Tauchen.

Die Zeit, die das Ablaufen der überschüssigen Beschichtungsmasse in Anspruch nimmt, richtet sich nach dem Ablaufverhalten der verwendeten Beschichtungsmasse. Nach einer ausreichenden Ablaufzeit wird der beschichtete poröse Körper einer Trocknung unterzogen. Als Trocknungsmethoden können alle in der Technik konventionellen Trocknungsmethoden wie beispielsweise Trocknen mit Mikrowellen oder im Konvektionsofen angewendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform

WO 2004/083321 PCT/EP2004/002856

13

der Erfindung wird der beschichtete poröse Körper bei 100 bis 250°C, besonders bevorzugt bei 120 bis 180°C, in einem Konvektionsofen getrocknet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können poröse Körper mit einem einzigen Beschichtungsverfahrensschritt mit der Beschichtungsmasse beschichtet werden. Je nach gewünschter Trockenschichtdicke sind aber auch Mehrfachbeschichtungen möglich. In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt ein poröser Körper, welcher in einem einzigen Beschichtungsschritt beschichtet worden ist, eine Trockenschichtdicke zwischen 50 und 600  $\mu$ m, wobei eine Trockenschichtdicke zwischen 150 und 300  $\mu$ m besonders bevorzugt ist.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

#### Beispiele

#### 1. Vergleichsbeispiel

Anhand der folgenden Vergleichsbeispiele werden die rheologischen Eigenschaften, insbesondere die Thixotropie, sowie das Wasserrückhaltevermögen des erfindungsgemäßen Additivs im Vergleich mit den Einzelkomponenten untersucht.

Dazu wurden zunächst separate Mischungen von illithaltigem Ton, Smektit und Attapulgit in Wasser hergestellt. Hierzu wurden die Feststoffe mit einer geeigneten Menge Wasser je 5 Minuten mit einer Zahnscheibe durchmischt. Nach dieser Arbeitsvorschrift wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Mischungen I bis III erhalten. Handelsnamen sind durch (H) gekennzeichnet.

Tabelle 1

Nr.		·
1	Mischung I	30 Gew% Klärlicher Blauton (H) <sup>a)</sup> in Wasser
2	Mischung II	10 Gew% Bentone EW (H)b) in Wasser
3	Mischung III	10 Gew% Attagel 40 (H) <sup>c)</sup> in Wasser

a) Klärlicher Blauton; Tonmaterial, enthaltend 7 Gew.-% Illit (Klärlicher Ton- und Schamottewerke)

Des Weiteren werden die in Tabelle 2 aufgeführten Kombinationen der Mischungen untereinander in den Mischungsverhältnissen 1:1 bzw. 1:1:1 hergestellt. Das Mischungsverhältnis von Mischung Nr. 7 entspricht in etwa dem Verhältnis der Komponenten des rheologischen Additivs der im unten aufgeführten Ausführungsbeispiel beschriebenen Beschichtungsmasse.

Bentone EW, Bentonit (Elementis)

Attagel 40, Attapulgit (Solvadis)

Tabelle 2

Nr.	1
4	1 Teil I + 1 Teil III
5	1 Teil I + 1 Teil II
6	1 Teil II + 1 Teil III
7	1 Teil I + 1 Teil II + 1 Teil III

Mit Hilfe eines Haake RheoStress-Messgeräts wurden die rheologischen Eigenschaften der Mischungen untersucht. Hierzu wurden die Fließkurven der jeweiligen Mischungen aufgenommen und daraus die in Tabelle 3 aufgeführten Parameter bestimmt.

Die Thixotropie wird dabei als die Fläche zwischen den beiden Schubspannungskurven (steigende und abnehmende Schergeschwindigkeit) bestimmt. Eine gegebenenfalls vorhandene Aktivierung kann aus dem Fließkurvendiagramm direkt bestimmt werden. Die Fließgrenze kann als Achsenabschnitt der linearen Regressionsgeraden bestimmt werden. Mit  $\eta \infty$  werden die Viskositätswerte bezeichnet, die sich bei hoher Schergeschwindigkeit ( $50s^{-1}$ ) ergeben.

Des Weiteren werden die Mischungen auf ihr Wasserrückhaltevermögen untersucht. Unter Wasserrückhaltevermögen versteht man die Retentionszeit einer austretenden Flüssigkeit aus einem porösen Material. Hierzu wird, ähnlich dem Prinzip der Flüssigkeitschromatographie, die Zeit gemessen, welche die austretende Flüssigkeit zum Erreichen eines Detektors oder einer Detektionsmarkierung benötigt.

Zur Bestimmung der Wasserretentionszeit wurde die zu bestimmende Suspension in einen Glasbehalter gefüllt und anschließend ein Filterpapierstreifen (Blauband) senkrecht in die Suspension eingetaucht. Die Flüssigkeit saugt sich aus der Suspension in das Filterpapier und steigt in diesem nach oben. Nachdem die Flüssigkeitsfront eine bestimmte Marke (von z.B. 50 mm vom Startpunkt) wird die

Zeit gestoppt. Diese Zeit stellt die Retentionszeit dar. Je länger diese ist, desto stärker ist die Suspension in der Lage, die Flüssigkeit in sich zu binden.

Zur Beurteilung des Wasserrückhaltevermögens wurde im vorliegenden Falle ein abstraktes Bewertungssystem eingeführt. Hierbei bedeutet: ++ ein sehr gutes, + ein gutes, ± ein ausreichendes und – ein schlechtes Wasserrückhaltevermögen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Nr.	Fließ-	Thixotropie	Aktivierung	Fließ-	η∞	Wasserrück-
	verhalten	[Pas <sup>-1</sup> ]	[Pa]	grenze	[Pas]	haltevermögen
				[Pa]		_
1	annähernd newtonisch	1	0	1	0,1	<u>.</u> ±
2	stark thixotrop	2183	0	82	2,7	++
3	rheopex	-13	0	6	0,2	<del>_</del>
4	rheopex	-11	0	4	0,15	n.b. <sup>a)</sup>
5	stark thixotrop	424	10	44	1,1	n.b. <sup>a)</sup>
6	thixotrop	181	10	30	0,8	n.b. <sup>a)</sup>
7	thixotrop	160	5	37	0,8	+

n.b. = nicht bestimmt

Aus Tabelle 3 wird deutlich, dass die Thixotropie des Smektits durch Zusatz von illithaltigem Ton (Nr. 5), aber insbesondere durch den Zusatz von Attapulgit (Nr. 6) erniedrigt wird, und zwar stärker als es dem Verdünnungseffekt entspricht. Überraschender Weise zeigen die hohen Mengen an illithaltigem Ton, die im Vergleich zu den anderen Schichtsilikaten in Mischung Nr. 7 in der 3fachen Menge vorliegen, so gut wie keinen Beitrag zu der Viskosität bei hohen Schergefällen ( $\eta\infty$ ), was ein schnelles Ablaufverhalten der entsprechenden Beschichtungsmassen impliziert. Gleichzeitig kann den Daten für Mischung Nr. 7 entnommen werden, dass aufgrund der hohen Fließgrenze und der vorhandenen Thixotropie, zu der vor allem

das Smektit beiträgt, ein schnelles Verharren und ein guter Verlauf des letzten Tropfens erwartet werden kann. Das Wasserrückhaltevermögen wird proportional durch den Anteil des Smektits gesteuert.

#### 2. Ausführungsbeispiel

Es wird eine Beschichtungsmasse mit der in Tabelle 4 genannten Zusammensetzung hergestellt. Handelsnamen sind durch (H) gekennzeichnet.

Tabelle 4

Bestandteil	Gew%
Wasser	60,8
Feuerfeststoffe	33,9
Klärlicher Blauton (H) <sup>a)</sup>	2,30
Bentone EW (H)b)	0,71
Attagel 40 (H) <sup>c)</sup>	0,75
Stärke	0,80
Netz- und Dispergiermittel	0,54
Biozide	0,20

Klärlicher Blauton; Tonmaterial, enthaltend 7 Gew.-% Illit (Klärlicher Ton- und Schamottewerke)

Zur Herstellung der Beschichtungsmasse legt man ca. 30 Gew.-% Wasser vor und gibt die Positionen Biozide, Stärke, Attagel 40, Klärlicher Blauton und Bentone EW dazu. Unter Benutzung eines Dissolverrührers wird die Mischung bei höchstmöglicher Drehzahl 20 Minuten lang aufgeschlossen. Anschließend gibt man den Restanteil Wasser sowie das Dispergiermittel und gegebenenfalls ein Stellmittel dazu und durchmischt für weitere 5 Minuten. Danach werden die Feuerfeststoffe eingerührt. Die Mischung wird 20 Minuten bei höchster Drehzahl des Dissolverrühreres nachgerührt.

b) Bentone EW, Bentonit (Elementis)

c) Attagel 40, Attapulgit (Solvadis)

Schließlich gibt man das Netzmittel dazu und lässt 10 Minuten bei verminderter Drehzahl nachrühren.

Die Beschichtungsmasse gemäß Tabelle 4 wurde verwendet um Sandkerne, die nach dem PUR ColdBox-Verfahren gebunden wurden, zu beschichten. Gegenüber einer Beschichtungsmasse, die nicht ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv beinhaltet, kann die Wasserretention verdoppelt werden. Zudem zeigte sich ein vergleichbar schnelles Ablaufverhalten. Die Bildung von Tropfen oder Gardinen konnte vermieden werden. Die beschichteten Kerne wiesen eine gleichmäßige Schichtdicke auf.

#### Patentansprüche

- 1. Rheologisches Additiv, umfassend einen illithaltigen Ton, ein Smektit und Attapulgit.
- 2. Rheologisches Additiv nach Anspruch 1, wobei der illithaltige Ton einen Illitgehalt zwischen 5 und 20 Gew.-% aufweist.
- 3. Rheologisches Additiv nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Smektit Bentonit ist.
- 4. Beschichtungsmasse, umfassend ein rheologisches Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
- 5. Beschichtungsmasse nach Anspruch 4, die 0,1 bis 10 Gew.-% des illithaltigen Tons, 0,1 bis 10 Gew.-% des Smektits und 0,1 bis 10 Gew.-% Attapulgit umfasst.
- 6. Beschichtungsmasse nach Anspruch 5, die 0,1 bis 3,0 Gew.-% des illithaltigen Tons, 0,1 bis 2,0 Gew.-% des Smektits und 0,1 bis 2,0 Gew.-% Attapulgit umfasst.
- Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 6, die weiterhin eine Trägerflüssigkeit umfasst, wobei die Trägerflüssigkeit als Hauptbestandteil Wasser umfasst.
- 8. Beschichtungsmasse nach Anspruch 7, in der die Trägerflüssigkeit Wasser ist.
- 9. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 8, die weiterhin einen Feuerfeststoff umfasst.
- 10. Beschichtungsmasse nach Anspruch 9, wobei der Feuerseststoff Pyrophyllit, Glimmer und/oder Zirkonsilikat umfasst.
- 11. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 10, die weiterhin ein Bindemittel umfasst.
- 12. Beschichtungsmasse nach Anspruch 11, in der das Bindemittel Stärke umfasst.

- 13. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 8, die weiterhin einen Glasbildner und einen Netzwerkwandler umfasst.
- 14. Beschichtungsmasse nach Anspruch 13, wobei der Glasbildner SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umfasst und der Netzwerkwandler ausgewählt ist aus Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, BaO, Li<sub>2</sub>O, MgO, ZnO, PbO und SrO.
- 15. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 8, die weiterhin ein farbiges Tonmaterial umfasst.
- 16. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 15, welches weiterhin ein Additiv ausgewählt aus Suspensionsmittel, Netz- und Dispergiermittel, Stellmittel und/oder Biozid umfasst.
- 17. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass ein rheologisches Additiv gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in eine Trägerflüssigkeit eingebracht wird.
- 18. Verfahren zum Beschichten poröser Körper mit einer Beschichtungsmasse, umfassend die Schritte:
  - a) Bereitstellen einer Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 16;
  - b) Aufbringen der Beschichtungsmasse auf einen porösen Körper; und
  - c) Trocknen des beschichteten porösen Körpers.
- 19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der poröse Körper ein Kern oder eine Form für den Gießereieinsatz ist.
- 20. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der poröse Körper eine keramische Rohscherbe ist.
- 21. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der poröse Körper eine Kartonage oder Papier ist.

. .

- 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, wobei die Auftragung der Zusammensetzung auf den porösen Körper durch Tauchen erfolgt.
- 23. Beschichteter poröser Körper, auf den eine Beschichtungsmasse gemäß einem der Ansprüche 4 bis 16 aufgebracht worden ist.
- 24. Beschichteter poröser Körper nach Anspruch 23, auf den die Beschichtungsmasse durch Tauchen aufgebracht worden ist.
- 25. Verwendung einer Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 16 zum Beschichten eines porösen Körpers.
- 26. Verwendung nach Anspruch 25, wobei der poröse Körper ein Kern oder eine Form für den Gießereieinsatz ist.
- 27. Verwendung nach Anspruch 25, wobei der poröse Körper eine keramische Rohscherbe ist.
- 28. Verwendung nach Anspruch 25, wobei der poröse Körper eine Kartonage oder Papier ist.
- 29. Verwendung eines rheologischen Additivs nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Steuerung des Auftragsverhaltens einer Beschichtungsmasse für poröse Körper.

### IN RNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002856

A. CLAS	SIFICATION OF SUBJECT A	AATCO.			-1/EP2004/002856
IPC 7	C09D5/04 B22C3/00	C04826/28	C04B40/00	C04841/50	C04841/85
According	to International Patent Classi	fication (IPC) or to both	Dational description and	d IDC	
B. FIELDS	SSEARCHED				
IPC 7	coumentation searched (cla CO4B CO9D	ssification system follow 322C	ved by classification symb	ools)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	ation searched other than min				
Electronic d	lata base consulted during th	e international search	name of data base and,	where practical, search	terms used)
EPO-1 n	ternal, PAJ, CH	IEM ABS Data			
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE	RELEVANT			
Category °	Citation of document, with i		priate, of the relevant nas		
		<del></del>			Relevant to claim No.
<b>X</b>	EP 0 509 202 21 October 1 claims 1-3,8	992 (1992-10 -12 19 20 24	-21) 25		1,5,11, 12
X	& US 5 164 4 17 November cited in the	33 A (NAE HE 1992 (1992-1	MIN ET ALL		1,5,11, 12
<b>(</b>	US 5 120 465 9 June 1992 claim 1	A (SARE EDW (1992-06-09)	ARD J ET AL)		1
A	US 5 735 943 7 April 1998 column 12 - c	(1998-04-07)	- RLES A ET AL) hbles I,II	)	1,3-6
Furthe	r documents are listed in the	continuation of box C			
	gories of cited documents :		X P	atent family members a	are listed in annex,
document consider	defining the general state of ed to be of particular relevance	SA A	cited Inven	to understand the princi tion	or the international filing date inflict with the application but apple or theory underlying the
document which is d cltation o	which may throw doubts on p cited to establish the publicati r other special reason (as so	on date or another	łnvolv "Y" docum	e an inventive step who	nce; the claimed invention of cannot be considered to en the document is taken alone nce; the claimed invention
* document	referring to an oral disclosure ans published prior to the internal the priority date claimed		docum ments in the	nent is combined with one such combination being an.	one on inventive step when the one or more other such docu- ing obvious to a person skilled
te of the act	ual completion of the internat	onal search		ent member of the sam mailing of the internati	
	August 2004			J.Z. 08.	
me and mail	ing address of the ISA European Patent Office, P.E NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx.		Authori	zed officer	
PCTecamo	Tax. (+31-70) 340-3016		M	liao, K	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP2004/002856

			1017 E1 20047 002830		
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0509202	A	21-10-1992	US CA DE DE EP ZA	5164433 A 2065223 A1 69219196 D1 69219196 T2 0509202 A1 9200646 A	17-11-1992 18-10-1992 28-05-1997 07-08-1997 21-10-1992 28-10-1992
US 5164433	Α	17-11-1992	CA DE DE EP ZA	2065223 A1 69219196 D1 69219196 T2 0509202 A1 9200646 A	18-10-1992 28-05-1997 07-08-1997 21-10-1992 28-10-1992
US 5120465	A	09-06-1992	NONE		
US 5735943	A	07-04-1998	CA	2212406 A1	04-03-1998

### INTERNATIONATER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/002856

I PK 7	CO9D5/04 C04B26/28 C04B46 B22C3/00	0/00 C04B41/50	C04B41/85
Nach der II	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen I	Manager and the second	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE	Massification and der IPK	
	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssyr	mbole )	
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,	, soweit diese unter die recherchierte	n Gebiete fallen
Wahrend de EPO-In	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank Iternal, PAJ, CHEM ABS Data	i (Name der Datenbank und evtl. ven	wendete Suchbegriffe)
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	<del></del>	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ange	abe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
<u> </u>			Bett. Anspruch Nr.
×	EP 0 509 202 A (RHEOX INT) 21. Oktober 1992 (1992-10-21) Ansprüche 1-3,8-12,19,20,24,25		1,5,11, 12
×	& US 5 164 433 A (NAE HEMI N E 17. November 1992 (1992-11-17) in der Anmeldung erwähnt	T AL)	1,5,11, 12
X	US 5 120 465 A (SARE EDWARD J 8 9. Juni 1992 (1992-06-09) Anspruch 1	ET AL)	1
A	US 5 735 943 A (CODY CHARLES A 7. April 1998 (1998-04-07) Spalte 12 - Spalte 13; Tabellen	· · - •	1,3-6
Weite	Ver Affordish veges a last star F		
emine emine		X Siehe Anhang Patentlamili	ie
"A" Veröffen aber nic "E" älteres D Anmeld "L" Veröffent	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : llichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist okument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen edatum veröffentlicht worden ist lichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	Anmeldung nicht kollidiert, sont Erfindung zugrundeliegenden F Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besondere	ch dem internationalen Anmeldedatu fentlicht worden ist und mit der dem nur zum Verständnis des der Prinzips oder der ihr zugrundeliegende Te Bedeutung: die beanspruchte Erfind
anderen soll ode ausgefü "O" Veröffen: eine Bei	in Recherchenbericht genannten Veröffentlichungsdatum einer in Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden in die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie htt) lichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung.	erfinderischer Tätigkeit beruher "Y" Veröffentlichung von besondere kann nicht als auf erfinderischer werden, wenn die Veröffentlichungen dieser Kate	d betrachtet werden  Bedeutung: die beanspruchte Erfind  Tätigkeit beruhend betrachtet ung mit einer oder mehreren anderen
	lichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Faci "&" Veröffentlichung, die Mitglied der	initial in nanetiecend ist
Datum des At	oschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationa	
	. August 2004	MZ 08. 2	
Name und Po	stanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2		

### INTERNATIONALER MERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Internationales Aldenzeichen
PCT/EP2004/002856

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument						
		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 0509202	A	21-10-1992	US CA DE DE EP ZA	5164433 A 2065223 A1 69219196 D1 69219196 T2 0509202 A1 9200646 A	17-11-1992 18-10-1992 28-05-1997 07-08-1997 21-10-1992 28-10-1992	
US 5164433	A 	17-11-1992	CA DE DE EP ZA	2065223 A1 69219196 D1 69219196 T2 0509202 A1 9200646 A	18-10-1992 28-05-1997 07-08-1997 21-10-1992 28-10-1992	
US 5120465	A	09-06-1992	KEINE			
US 5735943	A	07-04-1998	CA	2212406 A1	04-03-1998	